This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

SOLAR CELL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

Patent number:

JP2001237441

Publication date:

2001-08-31

Inventor:

OYAMA HIDEAKI; TSUJI MIWA; YAMAMOTO TERUAKI

Applicant:

MATSUSHITA BATTERY INDUSTRIAL CO LTD

Classification:

- international:

H01L31/04

- european:

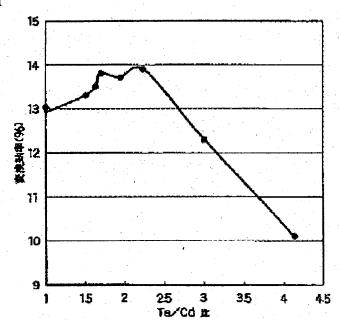
Application number: JP20000048177 20000224

Priority number(s):

Abstract of JP2001237441

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solar cell which can be manufactured simply without the need for a complicated process, which can be manufactured at low cost without the need for high-cost apparatus, and whose conversion efficiency is high.

SOLUTION: The solar cell is manufactured by a manufacturing method which comprises a process (1), in which an n-type semiconductor layer is formed on a conductive film formed on a translucent substrate. The manufacturing method comprises a process (2), in which a p-type semiconductor layer is formed on the n-type semiconductor layer. The manufacturing method comprises a process (3), in which the surface of the p-type semiconductor layer is coated with a solution containing a melting-point dropping agent and a group VI element so as to be heat-treated.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-237441 (P2001-237441A)

(43)公開日 平成13年8月31日(2001.8.31)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

H01L 31/04

H01L 31/04

E 5F051

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 7 頁)

(21)出願番号

特願2000-48177(P2000-48177)

(22)出願日

平成12年2月24日(2000.2.24)

(出願人による申告) 国等の委託研究成果に関わる特許 出願(平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 (太陽光発電システム実用化技術開発) 委託研究、産業 活性再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71)出願人 592199320

松下電池工業株式会社

大阪府守口市松下町1番1号

(72)発明者 大山 秀明

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工

業株式会社内

(72)発明者 辻 美輪

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工

業株式会社内

(74)代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

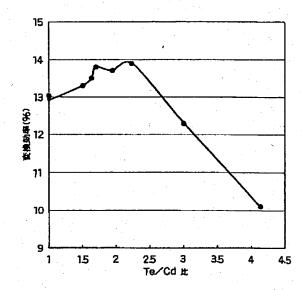
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池の製造方法および太陽電池

(57)【要約】

【課題】 複雑な工程を要さず極めて簡易に、また、高 価な装置を必要とせず低コストで、高変換効率の太陽電 池を提供する。

【解決手段】 (1)透光性基板上に形成された導電膜 体層上にp型半導体層を形成する工程、および(3)前 記p型半導体層の表面に融点降下剤および第6族元素を 含有する溶液を塗布して熱処理する工程を有する製造方 法により太陽電池を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1)透光性基板上に形成された導電膜上に n型半導体層を形成する工程、(2)前記 n型半導体層上に p型半導体層を形成する工程、および(3)前記 p型半導体層の表面に融点降下剤および第6族元素を含有する溶液を塗布して熱処理する工程を有する太陽電池の製造方法。

【請求項2】 p型半導体層としてテルル化カドミウム、融点降下剤としてハロゲン化カドミウムおよび第6族元素としてTe元素を用いる請求項1記載の太陽電池の製造方法。

【請求項3】 ハロゲン化カドミウムが塩化カドミウム であることを特徴とする請求項2記載の太陽電池の製造 方法。

【請求項4】 融点降下剤および第6族元素を含有する 溶液中の第6族元素の濃度が、0.01~3モル/リットルである請求項1記載の太陽電池の製造方法。

【請求項5】 p型半導体層表面におけるカドミウム原子に対するテルル原子のモル比が1.5~2.5であり、p型キャリア濃度が10¹⁸ c m⁻³以上である請求項2記載の方法により製造した太陽電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽電池の製造方法に関し、具体的には光電変換効率の優れた太陽電池の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、将来におけるエネルギー資源枯渇の危惧から、太陽をエネルギー源とする太陽電池の高効率化および低コスト化などに大きな関心が向けられている。なかでも、大面積化が容易な化合物半導体太陽電池は、大幅な低コスト化が可能であることから、そのエネルギー変換効率の向上が強く望まれている。化合物半導体太陽電池としては、窓層としてバンドギャップの広いn型のCdS膜を用い、吸収層としてバンドギャップの狭いp型のCdTe膜を用いた太陽電池(以下、CdS/CdTe太陽電池という。)などが知られている。

【0003】ここで、図1にCdS/CdTe太陽電池の概略断面図を示し、それを参照しながら、従来のCdS/CdTe太陽電池の製造方法について説明する。まず、ガラス基板などの透光性基板1上に、二酸化スズをドープした二酸化インジウム(ITO)またはフッ素をドープした二酸化スズ(FTO)などからなる透明導電膜2、次いでCdS層3を順次形成する。そして、CdS層3上に近接昇華法などにより、厚さ1~6μmのCdTe層4を形成する。次に、CdTe層4上にカーボン電極5を形成し、さらに、CdS層3およびカーボン電極5上に集電体としてAgIn電極を形成して太陽電池素子が構成される。

【0004】このようなCdS/CdTe太陽電池にお

いて、カーボン電極は、CdS層/CdTe層界面付近で生成した光電流を集電する役割を担っている。したがってカーボン電極/CdTe層界面の構成は、太陽電池性能の向上に対して非常に重要なポイントとなる。つまり、生成した光電流のうち、p型キャリアであるホールをカーボン電極/CdTe層界面に効率よく集めることが重要となるため、カーボン電極を形成する側のCdTe層表面は、より高いp型キャリア濃度を有することが望ましい。

【0005】かかる観点から、CdS/CdTe太陽電 池の変換効率を向上させるために、主としてCdTe層 表面を改質してTe濃度を高くする技術が提案されてい る。例えばEffect of nitric-phosphoric acid etches on material properties andback-contact formation o f CdTe-based solar cells (Xiaonan Li, David W.Nil es. Falah S. Hasoon, Richard J. Matson, and Peter Sheldon: J. Vac. Sci. Technol. A 17(3), p.805-809)には、集電電極の形成前にCdTe膜表面の元素を 選択的にエッチングする技術が開示されている。具体的 には、窒化燐の酸性溶液をエッチング液に用いてCdT e膜表面を改質することにより、得られる太陽電池の開 放端電圧を増加させるというものである。しかし、前述 のような半導体表面の選択的なエッチングは、化学反応 を利用した処理であり、溶液を用いるなどする特殊で複 雑な工程を含むものである。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、簡易な方法で安価にp型半導体層表面のp型キャリア濃度を高濃度にすることができる太陽電池の製造方法を提供することを目的とする。特には、CdS/CdTe太陽電池において、従来よりも簡易な方法で安価にCdTe層表面のTe濃度をより高くし、CdTe層表面のp型キャリア濃度を向上させ、CdS層/CdTe層界面で生成した光電流を効率良く集電し、太陽電池の変換効率を向上させることを目的とする。さらに、カーボン電極/CdTe層界面での密着強度を増加させ、信頼性の高いCdS/CdTe太陽電池を得ることを目的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明は、(1)透光性基板上に形成された導電膜上にn型半導体層を形成する工程、(2)前記n型半導体層上にp型半導体層を形成する工程、および(3)前記p型半導体層の表面に融点降下剤および第6族元素を含有する溶液を塗布して熱処理する工程を有する太陽電池の製造方法に関する。ここで、p型半導体層としてテルル化カドミウム、融点降下剤としてハロゲン化カドミウムおよび第6族元素としてローニ素を用いることが好ましい。さらに、ハロゲン化カドミウムとしては塩化カドミウムが好ましい。また、融点降下剤および第6族元素を含有する溶液中の第6族元素の濃度は、0.01~3モル/リットルであること

が好ましい。本発明は、さらに、p型半導体層表面におけるカドミウム原子に対するテルル原子のモル比が1.5~2.5であり、p型キャリア濃度が10¹⁸ c m⁻³以上である太陽電池に関する。

[0008]

【発明の実施の形態】以下に、本発明の太陽電池の製造方法について図1を参照しながら説明する。まず、透光性基板1上に設けられた透明導電膜2上にn型半導体層を形成する。前記透光性基板としては、pn接合部で光電変換に用いられる光を透過させる性質を有する基板を特に限定なく用いることができ、例えばガラス基板が好ましい。基板の厚さは、1~5mmであるのが好ましい。

【0009】前記透光性基板の表面には、同じく透光性を有する導電膜が形成されている。導電膜としては、高い光透過性を有する他、低抵抗であることが好ましく、20Ω/□以下の抵抗を有するものが特に好ましい。導電膜の厚さは、200~600nmであるのが好ましい。

【0010】導電膜としては、例えば I n_2O_3 、 I n_2O_3 、 S nO_2 (I TO)、フッ素をドープした S nO_2 (F TO)、アンチモンをドープした S nO_2 、I n、A 1、B、F、G a もしくは S i をドープした Z nO、C d_2 I n_2O_4 、C d_2 S nO_4 、C dO、C d_2 S nO_4 、C dO、C d_2 S nO_4 、C dO、C d_2 S nO_4 、I n_2O_3 — Z nO などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。なかでも、より高い光透過性および低抵抗を有するという理由から、I n_2O_3 、I TO、F TO、アンチモンをドープした S nO_2 、I n、A 1 もしくは S i をドープした Z nO、C d_2 I n_2O_4 、C d_2 S nO_4 が好ましい。これらの導電膜は、太陽電池本来の効果を損なわないように、スプレー法、常圧 C VD (化学蒸着)法、減圧 C VD 法、真空蒸着法、スパッタ法などの従来公知の方法で形成すればよい。

【0011】前記 n型半導体としては、硫化カドミウム (CdS)、硫化亜鉛(ZnS)、酸化カドミウム(C dO)、酸化亜鉛(ZnO)などが挙げられる。なかで も広いバンドギャップを有するという理由から、CdS を用いることが好ましい。n型半導体層は、例えば塗布 焼結法、電解法、スパッタ法、溶液成長法、化学気相成 長法、有機金属熱分解法、蒸着法、近接昇華法、スプレ ー法などを用いて形成すればよい。n型半導体層の厚さ は、太陽電池本来の効果を損なわない範囲であれば特に 制限はないが、50~130 nmであるのが好ましい。 【0012】次いで、前記n型半導体層上にp型半導体 層が形成される。前記p型半導体としては、n型半導体 とpn接合を形成するものであれば特に制限はないが、 例えばテルル化カドミウム (CdTe)、CuInSe 2、CuInGaSeSなどが挙げられる。なかでもC dSと組み合わせるのに適しているという理由から、C dTeを用いることが好ましい。ここで、CdTeは、何も混入しない場合には格子欠陥が、また、カドミウムの格子位置に銅、銀、燐、リチウム、ナトリウムなどの元素が混入した場合にはそれらの元素が、p型キャリア生成の原因となる。p型半導体層は、例えば塗布焼結法、電解法、スパッタ法、溶液成長法、化学気相成長法、有機金属熱分解法、蒸着法、近接昇華法、スプレー法などの従来公知の方法で形成すればよい。p型半導体層の厚さは、太陽電池本来の効果を損なわない範囲であれば特に制限はないが、1~8μmであるのが好ましい。

【0014】ここで、先述したように、p型半導体層上には、pn接合面付近で生成した光電流を集電する役割を担う電極が形成される。この電極としては、カーボン電極が好ましく用いられる。p型半導体の導電性の担い手はp型キャリアであるので、p型半導体層と電極との界面付近におけるp型キャリア濃度が高い方が、pn接合面付近で発生したp型キャリアが電極側に効率よく集められ、開放端電圧などの太陽電池特性が向上する。

【0015】そこで、本発明においては、前記p型半導体層の表面に、融点降下剤と第6族元素とを含有する溶液を塗布してから熱処理が行われる。本発明の最大の特徴は、この溶液に第6族元素を含有させる点にある。融点降下剤は、p型半導体の融点を降下させるためのものであり、続く熱処理により、p型半導体層の結晶性を向上させるとともに、その表面を清浄化および活性化させる効果を有する。また、その結果、p型半導体層とカーボン電極との密着性も向上する。また、第6族元素は、p型半導体層の表面におけるp型キャリア濃度を高くする効果を有する。

【0016】融点降下剤としては、前記効果を発揮できるものであればよく、例えば塩化カドミウム($CdC1_2$)、塩化亜鉛($ZnCl_2$)などの無機塩化物が挙げられる。なかでもCdS/CdTe太陽電池においては、構成要素と同種のCdを含むという点から、塩化カドミウムを用いるのが好ましい。

【0017】前記溶液に含有させる第6族元素とは、テルル、酸素(O)、硫黄(S)、セレン(Se)などをいう。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの元素のうちでは、結晶化するとそれ自身でp型半導体の挙動を示すなどの特徴を有するテルルが最も好ましい。また、p型半導体層としてCdTe層を形成する場合、それ自身がp型半導体層の構成元素であるという点から、特にテルルが好ましい。すなわち、CdTe層の表面にテルルを散布してか

ら電極を形成することにより、CdTe層/電極界面付近のp型キャリア濃度を増加させることができ、優れたCdS/CdTe太陽電池を得ることができる。

【0018】第6族元素を前記溶液に含有させる際には、例えば塩化テルル($TeCl_4$)、酸化テルル($TeCl_4$)、酸化テルル(TeO_2)を用いればよい。

【0019】半導体特性は、構成元素の周期率表で規定される族性に依存する。したがって、n型半導体と、p型半導体と、第6族元素との組み合わせに特に制限はなく、上記以外の組み合わせでも、同様の効果が期待できる。

【0020】CdTeなどのp型半導体の表面に、テルルなどの第6族元素を散布する手法としては、真空蒸着法等も挙げられる。しかし、これらの方法は、真空装置を必要とし、工程が複雑になり、コストが増加するという欠点がある。一方、融点降下剤の溶液を用いてp型半導体層の結晶性を改善し、かつ、その表面を清浄化および活性化させる工程において、前記溶液中に第6族元素を混入させる場合には、簡易にp型半導体の表面に第6族元素を散布でき、コストも低減でき、製品間のバラツキも少なくなる。

【0021】前記溶液に用いられる溶媒としては、メタ ノール、エタノールなどの揮発性の高い有機溶媒、ある いは水などが挙げられる。

【0022】前記溶液としては、不溶分が熱処理時に完全に揮発するため残査となって悪影響を与えないという理由から、塩化カドミウムと第6族元素を含有する水溶液、特には塩化カドミウムと塩化テルル、酸化テルルなどのテルル化合物の水溶液を用いるのが好ましい。

【0023】前記溶液中の融点降下剤の濃度は、0.0 1~3モル/リットルが好ましい。前記濃度が、0.0 1モル/リットル未満になると、前記効果が充分に得られず、3モル/リットルを超えると、p型半導体層が侵食される可能性が生じる。

【0024】前記溶液中の第6族元素の濃度は、0.0 1~3モル/リットルが好ましい。前記濃度が、0.0 1モル/リットル未満になると、前記効果が充分に得られず、3モル/リットルを超えると、p型半導体層上で第6族元素が偏析する可能性が生じる。

【0025】前記溶液中において、融点降下剤1モルに対する第6族元素の量は、0.01~1モルであることが好ましい。第6族元素の比率が大きくなりすぎると、例えばTe原子が凝集してしまい、小さすぎると、第6族元素の充分な効果が得られなくなる。

【0026】p型半導体層への前記溶液の塗布方法としては、従来公知の方法であれば特に制限はない。例えば、溶液を霧吹器に入れ、微粒子状態に霧化して塗布するスプレー法などで塗布すればよい。単位面積のp型半導体層に対する溶液の塗布量としては、融点降下剤が1×10-5~3×10-3モル/cm²となるような量、あ

るいは第6族元素が $1\times10^{-5}\sim1\times10^{-3}$ モル/ cm^2 となるような量であることが好ましい。塗布量が、少なすぎると、融点降下剤および第6族元素の効果が充分に得られず、多すぎると、溶液濃度が濃すぎる場合と同様の不都合が生じる。

【0027】前記熱処理工程における、熱処理温度は300~500℃が好ましい。また、処理時間は5~60分間であるのが好ましい。熱処理温度が低すぎたり、処理時間が短すぎたりすると、p型半導体層が充分に改質されず、熱処理温度が高すぎたり、処理時間が長すぎたりすると、太陽電池の変換効率などの特性が低下する原因となるからである。熱処理工程は、酸素を含む雰囲気下で行うことが好ましい。また、その他の諸条件については、従来のものに従えばよい。

【0028】熱処理工程を経た後のp型半導体層表面近傍のp型キャリア濃度は、性能のよい太陽電池が得られるという点から、 $1\times10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ 以上であることが好ましい。p型キャリア濃度は、高いほど好ましいが、現在可能な上限は $1\times10^{20}\,\mathrm{cm}^{-3}$ 程度である。なかでも、p型半導体層がCdTeRであり、融点降下剤としてハロゲン化カドミウムを、第6族元素としてテルルを用いた場合、p型半導体層表面におけるカドミウム原子に対するテルル原子のモル比が $1.5\sim2.5$ となるものが、最も好ましい。

[0029]

【実施例】次に、実施例に基づいて本発明をさらに具体 的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものでは ない。

【0030】《実施例1》第6族元素濃度依存性 図1に示す構造を有する太陽電池素子を作製した。厚さ 3 mmで大きさ $10 c m \times 10 c m$ のガラス基板 $1 \pm k$ 子め厚さ 400 n mの透明導電膜(フッ素をドープした SnO_2)2を形成した製膜基板と、ジエチルジチオカルバミン酸カドミウムおよび有機溶媒(プロピレングリコール)を混練して得たペーストをスクリーン印刷した ソース基板とを、空隙を挟んで対向させ、前記ソース基板を $450 \, {\rm C}$ に加熱して前記ペーストを分解させ、厚さ $100 \, {\rm n}$ mの ${\rm C}$ d ${\rm S}$ 個 ${\rm S}$ 多形成した。

【0031】次に、CdTe層4を以下のようにして形成した。まず、CdTe粉および有機溶媒(プロピレングリコール)を混練して得たペーストをスクリーン印刷したソース基板が収納された容器中に、ソース基板と空隙を挟んで対向させて前記基板を設置し、容器内を1Torに減圧した。そして、CdTeソースの温度を640℃に、前記基板の温度を600℃に設定し、2分間保持し、CdS層3上に厚さ5μmのCdTe層4を形成した。

【0032】次に、CdTe層4上に、CdCl₂およびテルル元素を含有する水溶液をスプレー法により塗布した。具体的には、前記水溶液を霧吹器に入れ、微粒子

【0033】その後、CdTe層表面に対して、X線光電子分光法を用い、原子濃度比を調べた。X線光電子分光法によれば、X線を試料表面に照射し、放出される光電子を検出してそのエネルギーを解析することにより、表面原子組成を調べることができる。

【0034】図2に水溶液に混入させたテルル元素濃度と熱処理工程後のCdTe層表面のカドミウム原子に対するテルル原子のモル比(以下、Te/Cd比という。)との関係を示す。図2より、テルル元素濃度が0.01モル/リットル未満になると、Te/Cd比が1.5以下となり、3モル/リットルを超えると、2.5を超えることがわかる。一方、テルル元素濃度が2.5以上になると、CdTe層上でTeが偏析してしまうことがわかった。

【0035】《実施例2》熱処理温度依存性 実施例1において、水溶液のCdC1₂濃度を0.3モル/リットル、テルル元素濃度を0.3モルとし、ベルト式電熱炉での熱処理温度を200~600℃の範囲で変化させたこと以外は、同様の操作を行った。処理時間は30分間で一定にした。その後、CdTe層表面に対して、X線光電子分光法を用い、原子濃度比を調べた。図3に熱処理温度とTe/Cd比との関係を示す。図3より、熱処理温度が300℃未満になると、Te/Cd比が1.5未満となり、500℃を超えると、2.5を超えることがわかる。

【0036】《実施例3》太陽電池特性の評価実施例1で得た各種Te/Cd比のCdTe層4を有する基板を用い、CdS/CdTe太陽電池を作製した。具体的には、CdTe層上にカーボン電極5を形成し、その上およびCdS層上にAgIn電極6を形成して太陽電池を完成した。得られた太陽電池について、ソーラーシミュレーターを用いて変換効率および開放端電圧を測定した。図4にTe/Cd比と開放端電圧との関係を、また、図5にTe/Cd比と開放端電圧との関係を示す。これらの図より、開放端電圧および変換効率の向上は、Te/Cd比が1.5~2.5の範囲で顕著であることがわかる。

【0037】《実施例4》CdTe層表面のp型キャリア濃度

実施例1で得た各種Te/Cd比のCdTe層のp型キャリア濃度の測定を行った。ここでは、Bio-Rad社製のPN4300(装置名)を用い、Electrochemical C-V法で測定した。図6にTe/Cd比とp型キャリア濃度との関係を示す。図6より、Te/Cd比の変化に伴ってp型キャリア濃度が変化していることがわかる。また、Te/Cd比が1.5以上になると、p型キャリア濃度は1×10¹вcm⁻³以上となっている。一方、Te/Cd比が2.5以上になると、p型キャリア濃度は1×10²0cm⁻³で飽和している。

【0038】このようなCdTe層表面におけるp型キャリア濃度の向上が、CdS層/CdTe層界面で形成させた光電流の集電を容易にし、太陽電池の開放端電圧、変換効率を向上させるものと考えられる。

[0039]

【発明の効果】本発明によれば、複雑な工程を要さず極めて簡易に、また、高価な装置を必要とせず低コストで、高変換効率の太陽電池を得ることができる。また、本発明の方法によれば、p型半導体層のp型キャリア濃度が向上するだけでなく、p型半導体層とカーボン電極との密着性も改善される。その結果、長期信頼性の高い太陽電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】CdS/CdTe太陽電池の概略断面図である。

【図2】融点降下剤水溶液に混入させたテルル元素濃度 と得られたCdTe層表面のTe/Cd比との関係を示す図である。

【図3】熱処理工程における熱処理温度とCdTe層表面のTe/Cd比との関係を示す図である。

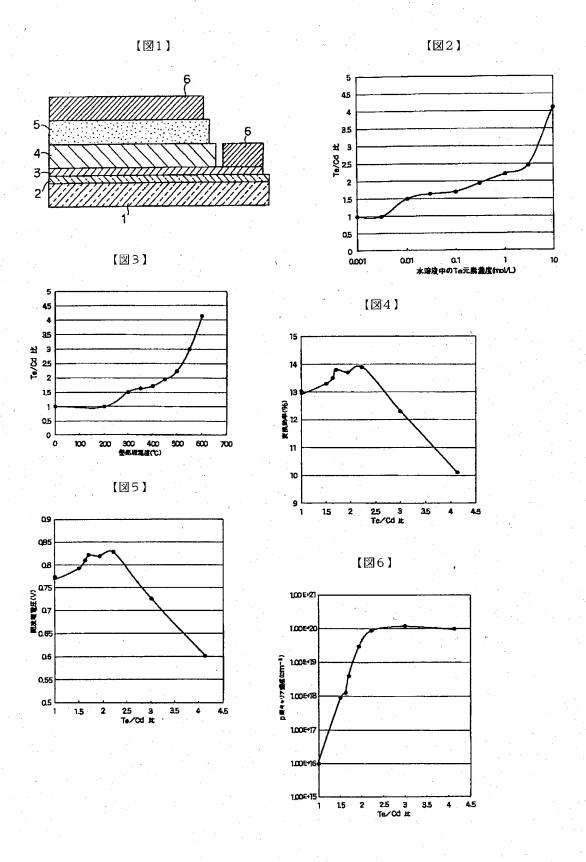
【図4】CdTe層表面のTe/Cd比と太陽電池の変換効率との関係を示す図である。

【図5】CdTe層表面のTe/Cd比と太陽電池の開放端電圧との関係を示す図である。

【図6】C dTe層表面のTe/C d比とp型キャリア 濃度との関係を示す図である。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 透明導電膜
- 3 CdS層
- 4 CdTe層
- 5 カーボン電極
- 6 AgIn電極



(7) 001-237441 (P2001-23jl8

フロントページの続き

(72)発明者 山本 輝明

Fターム(参考) 5F051 AA09 CB13 CB29 DA03 GA03

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工 業株式会社内